

Рожин Андрей Владимирович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЛЕГИРОВАНИЯ И
МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ СИСТЕМ Al-Cu-Mg И Al-Zn-Mg-Cu**

Специальность
05.16.04 – «Литейное производство»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре «Физики» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:	Замятин Виктор Михайлович доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Бродова Ирина Григорьевна доктор технических наук, профессор, Институт физики металлов УрО РАН, главный научный сотрудник Патрушева Ирина Геннадьевна кандидат технических наук, ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», заместитель начальника центральной заводской лаборатории
Ведущая организация:	ОАО «Корпорация ВСМПО- АВИСМА», (г. Верхняя Салда)

Защита диссертации состоится 11 октября 2013 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, зал Ученого совета Института материаловедения и металлургии, аудитория МТ-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат диссертации разослан __ сентября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

С.В. Карелов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Полуфабрикаты из алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg-Cu нашли широкое применение в современном авиастроении и аэрокосмической технике благодаря хорошему сочетанию механических, коррозионных и конструкционных свойств. В связи с этим стабильное получение крупногабаритных полуфабрикатов из этих сплавов с требуемым нормативной документацией комплексом свойств является одной из актуальных задач.

В настоящее время для измельчения зерна в слитках алюминиевых сплавов, получаемых методом полунепрерывного литья, применяют в основном прутковые модифицирующие лигатуры на основе систем Al-Ti-B и Al-Ti-C иностранного производства. Однако, как показывает производственный опыт, не всегда удается получить мелкозернистую и однородную структуру по всему объему слитка при использовании указанных лигатур. Причины кроются как в качестве самих лигатур, так и в технологии введения их в расплав. Сложившаяся ситуация свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования процесса модифицирования алюминиевых сплавов.

Важнейшую роль в формировании структуры и свойств слитков и, как следствие, деформированных полуфабрикатов играет химический состав сплава. Согласно нормативным документам содержание химических элементов в составе каждого сплава может изменяться в достаточно широких пределах. На практике конкретные значения содержания легирующих элементов в сплаве часто подбираются опытным путем методом «проб и ошибок». При этом не всегда учитывается соотношение легирующих элементов в сплаве с точки зрения формирования стехиометрического состава упрочняющих фаз. Во многих случаях содержание отдельных легирующих элементов в сплаве оказывается завышенным. В результате свойства полуфабрикатов из термически обрабатываемых сплавов получаются нестабильными и существенно ниже требуемых значений из-за образования в микроструктуре значительной объемной доли избыточных фаз, не растворяющихся ни при гомогенизации, ни при нагреве полуфабриката под закалку. В связи с этим требуется разработка

подхода к выбору химического состава сплава, учитывающего как содержание, так и соотношение легирующих элементов, но в концентрационных пределах допускаемых нормативной документацией.

Таким образом, совершенствование процессов легирования и модифицирования алюминиевых сплавов имеет научное и прикладное значение. При этом важно установить закономерности влияния как известных прутковых лигатур на основе систем Al-Ti-B и Al-Ti-C, так и синтезированных лигатур на основе алюминия с ультрадисперсными частицами карбида титана TiC на процесс кристаллизации сплавов на основе систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg-Cu, характеризующихся широким (150°C) температурным интервалом затвердевания.

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния модифицирования и легирования алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Mg (серия 2xxx) и Al-Zn-Mg-Cu (серия 7xxx) на процесс их кристаллизации, формирования зеренной структуры, фазового состава и микроструктуры литых образцов и применении установленных закономерностей для совершенствования технологических операций модифицирования и легирования изученных сплавов.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих задач:

- определить температуры фазовых превращений при плавлении и кристаллизации бинарных сплавов алюминия с добавками меди, циркония, скандия, титана и гафния, а также многокомпонентных промышленных сплавов серий 2xxx и 7xxx;
- установить связь между переохлаждением расплава перед кристаллизацией и размером зерна литого слитка;
- выявить влияние различных модификаторов на процесс кристаллизации расплава и зеренную структуру литых слитков из алюминия и многокомпонентных алюминиевых сплавов;

- установить роль избыточного легирования на формирование фазового состава и температурные интервалы плавления и кристаллизации сплавов серии 2xxx;
- синтезировать новый модификатор и апробировать его для модифицирования алюминия и алюминиевых сплавов.

Научная новизна

- установлена взаимосвязь между переохлаждением алюминия перед кристаллизацией α - твердого раствора и размером зерна литых образцов от количества добавок Cu, Sc, Zr, Hf и Ti; выявлено, что наиболее значительное уменьшение размера литого зерна алюминия наблюдается при полном устранении переохлаждения расплава под воздействием добавленного элемента;
- установлено, что для достижения максимального модифицирующего эффекта в сплавах системы Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg-Cu необходимо полностью устранить переохлаждение перед кристаллизацией α - твердого раствора;
- научно обосновано, что частицы карбида титана с размером в пределах 0,5-1,0 мкм, обеспечивают максимальный модифицирующий эффект при получении слитков из многокомпонентных алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg-Cu;
- научно уточнено содержание Cu и Mg (в пределах нормативной документации) в алюминиевом сплаве 2024 на основе системы Al-Cu-Mg с целью исключения избыточного содержания нерастворенных фаз и обеспечения требуемого комплекса свойств изготавливаемых полуфабрикатов.

Практическая значимость

- предложен состав и способ изготовления модификатора на основе алюминия с добавками ультрадисперсного порошка TiC для модифицирования многокомпонентных алюминиевых сплавов;

- даны рекомендации по корректировке химического состава алюминиевого сплава 2024 системы Al-Cu-Mg с целью уменьшения объемной доли избыточных медьсодержащих фаз;
- разработана технология получения гранулированной лигатуры Al-2%Zr, применение которой для легирования алюминиевого сплава 1960 системы Al-Zn-Mg-Cu позволяет полностью устранить образование интерметаллидов циркония в микроструктуре слитка.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»: г. Екатеринбург, 2011 г., на Региональной научно-практической конференции «Молодежь и наука»: г. Нижний Тагил, 2011 г., на Региональной научно-практической конференции «Молодежь и наука»: г. Нижний Тагил, 2012 г., VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов»: г. Екатеринбург, 2011 г.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов по работе и библиографического списка из 71 наименований, изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 28 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её цель, задачи, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературных данных о теориях и механизмах модифицирования алюминия и сплавов на его основе. Показано, что в начале изучения данной проблемы превалировала группа теорий гетерогенного зародышеобразования. Однако в процессе накопления экспериментальных данных стало очевидно, что только теории гетерогенного

зародышеобразования не в состоянии в полной мере объяснить механизм модифицирования алюминия и его сплавов. Поэтому появилась новая теория растворенных веществ, для которой процесс зародышеобразования хотя и важен, но влияние растворенного вещества на рост дендритов и зона концентрационного переохлаждения на фронте поверхности раздела фаз имеют не меньшее значение. Поэтому становятся значимыми не только причины зарождения центров кристаллизации, но и дальнейшие процессы роста кристаллов, которые происходят после появления первых зародышей.

Анализ литературных данных показал, что точки зрения разных авторов по вопросу взаимосвязи между переохлаждением расплава перед кристаллизацией и образованием зеренной структуры слитков противоречивы. Так, одни авторы установили, что добавки элементов-модификаторов в расплав устраняют его переохлаждение и способствуют формированию мелкозернистой структуры. В других работах такая взаимосвязь не обнаружена.

Рассмотрены вопросы влияния легирующих и примесных элементов на свойства сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg. В конце первой главы дан обширный обзор современных модификаторов, применяемых для измельчения зеренной структуры слитков алюминиевых сплавов. Показаны основные преимущества и недостатки модифицирующих лигатур иностранного производства.

Во второй главе дана характеристика основных методов исследования. Основное внимание было уделено модернизации существующей установки для проведения термического анализа алюминиевых сплавов, характеризующихся небольшим (от долей до нескольких градусов переохлаждением перед кристаллизацией). В результате выполненной модернизации удалось существенно повысить точность экспериментальных данных.

Приведена технология выплавки бинарных сплавов на основе алюминия и процесса модифицирования промышленных алюминиевых сплавов в лабораторных условиях. Изучены особенности синтеза порошковой лигатуры Al-TiC. В результате механосплавления получен лигатурный сплав, содержащий ультрадисперсные частицы карбида титана размером менее 1 мкм.

В третьей главе обобщены результаты исследования сплавов системы Al-Cu методом термического анализа в режиме охлаждения и кристаллизации расплавов. Проведение нескольких серий экспериментов позволило получить зависимости «величина переохлаждения – содержание меди», которые представлены на рис. 1 и рис. 2

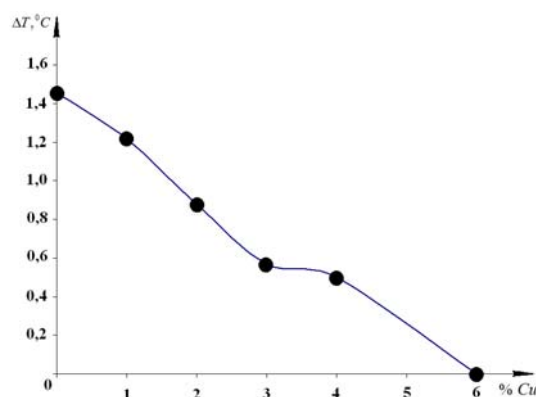


Рис. 1 Зависимость величины переохлаждения расплава перед кристаллизацией α - твердого раствора от содержания меди в алюминии.

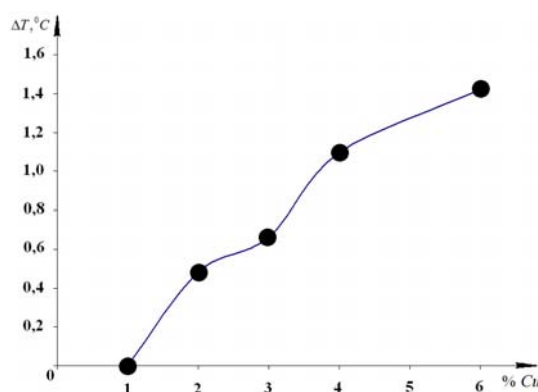


Рис. 2 Зависимость величины переохлаждения расплава перед кристаллизацией эвтектики ($\alpha + CuAl_2$) от содержания меди в алюминии.

При этом условия проведения опытов были идентичными: исходный образец сплава нагревали в установке термического анализа до температуры $680^\circ C$, а затем фиксировали термические кривые охлаждения. Скорость охлаждения расплава перед кристаллизацией составляла $1 - 1,2^\circ C / c$.

Как видно из рис. 2 и 3, переохлаждение чистого алюминия перед кристаллизацией равно $1,5^\circ C$. По мере повышения концентрации меди в алюминии переохлаждение расплава перед кристаллизацией α - твердого раствора уменьшается, а переохлаждение эвтектики, напротив, увеличивается.

Для объяснения полученных результатов применена модель микронеоднородного строения расплавов. При концентрации 1% Cu в расплаве алюминия образуются кластеры $CuAl_x$, где x примерно равно координационному числу. Ядром таких устойчивых во времени кластеров служит одиночный атом меди. При охлаждении и затвердевании расплава кластеры $CuAl_x$ служат дополнительными центрами кристаллизации, вызывая снижение переохлаждения расплава. Увеличение концентрации меди до 6% сопровождается повышением количества кластеров, вызывая тем самым дальнейшее уменьшение величины переохлаждения. Для сплава, содержащего 6% Cu, переохлаждение не зафиксировано. Предельная растворимость меди в твердом алюминии при $548^{\circ}C$ составляет 5,65%. При этой концентрации меди все атомы алюминия входят в состав кластеров $CuAl_x$, поэтому процесс начала кристаллизации оказывается энергетически выгодным практически при температуре ликвидуса (рис. 2).

Изучено влияние переходных металлов на процесс кристаллизации алюминия марки А99 и макроструктуру слитков. Измеряли величину переохлаждения расплава перед кристаллизацией α - твердого раствора. Полученные значения переохлаждения расплавов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Величина переохлаждения жидкого алюминия с добавками переходных металлов

Сплав*	Переохлаждение расплава перед кристаллизацией, $^{\circ}C$
A99	1,5
Al-0.15Zr	0,6
Al-0.30Zr	0,4
Al-0.15Sc	1,0
Al-0.15Hf	0,7
Al-0.1Ti	0

* - содержание добавок в массовых процентах

Из табл. 1 видно, что минимальное переохлаждение расплава достигается при введении в алюминий циркония в количестве 0,3%. В то же время добавка в алюминий всего лишь 0,1% Ti полностью устраняет переохлаждение расплава.

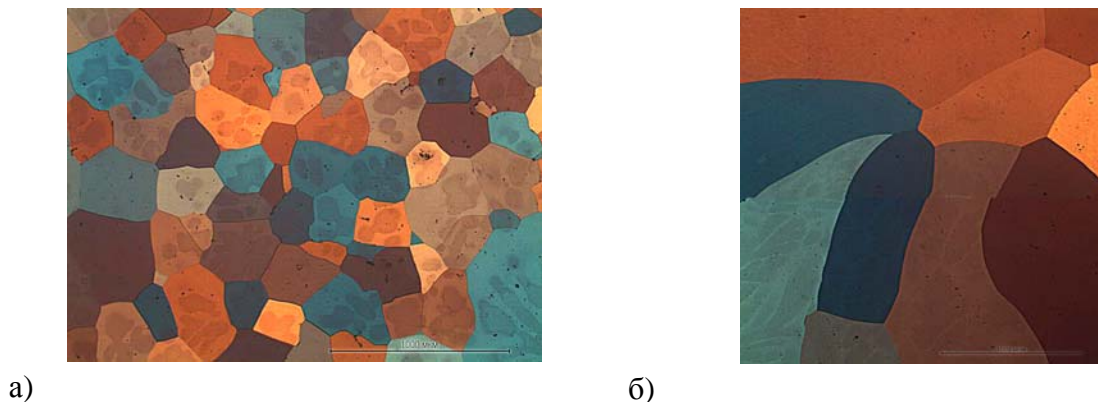


Рис. 3 Макроструктура образцов в поляризованном свете:
а – сплав Al-0.1Ti; б – сплав Al-0.15Zr.

На рис. 3 приведены снимки макроструктуры отлитых образцов. Из этих снимков видно, что образец сплава Al-0,1%Ti характеризуется мелкозернистой структурой. Напротив, образец сплава Al-0,15%Zr имеет крупнозернистую структуру. Таким образом, добавка 0,1%Ti в алюминий вызывает устранение переохлаждения расплава и измельчает зерно в слитке.

В третьей главе представлены данные по исследованию структуры серийных промышленных лигатур Al-5%Ti-1%B и Al-3%Ti-0.15%C. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) лигатур иностранного производства выявил в их структуре крупные интерметаллиды Al_3Ti и повышенное содержание посторонних примесей (P, S, Si, C). В связи с этим было принято решение синтезировать в лабораторных условиях совместно с Институтом физики металлов УрО РАН лигатуру Al-TiC с ультрадисперсными частицами TiC для модифицирования алюминия и некоторых промышленных сплавов на его основе.

В четвертой главе систематизированы результаты термического и микрорентгеноспектрального анализа многокомпонентных промышленных алюминиевых сплавов серий 2xxx и 7xxx.

Химический состав сплава 7075пч с добавлением в промышленных условиях прутковых серийных модифицирующих лигатур при их расходе 0,5 кг/т расплава приведен в табл. 2.

Химический состав исследуемых сплавов 7075пч

	Cu	Mg	Zn	Cr	Fe	Si	Mn	Ti	Al
7075пч без модификатора	1,5	2,9	6,1	0,2	0,26	0,03	0,02	0,07	88,9
7075пч + Al-3%Ti-0,15%C	1,5	2,7	6,1	0,25	0,23	0,03	-	0,09	89,1
7075пч + Al-5%Ti-1%B	1,5	2,7	6,1	0,23	0,24	0,03	-	0,09	89,11

Методом термического анализа получены кривые охлаждения указанных сплавов в температурных интервалах кристаллизации α - твердого раствора и эвтектик. На рис. 4 представлены термограммы в интервале температур кристаллизации α - твердого раствора на основе алюминия. Выявлено незначительное переохлаждение $\Delta T = 0,2^{\circ}\text{C}$ расплава, не подвергавшегося модифицированию. Этот факт связан с наличием титана в исходном сплаве в количестве 0,07%. Дополнительное модифицирование сплава 7075 прутковыми лигатурами Al-5%Ti-1%B или Al-3%Ti-0,15%C полностью устраняет переохлаждение расплава.

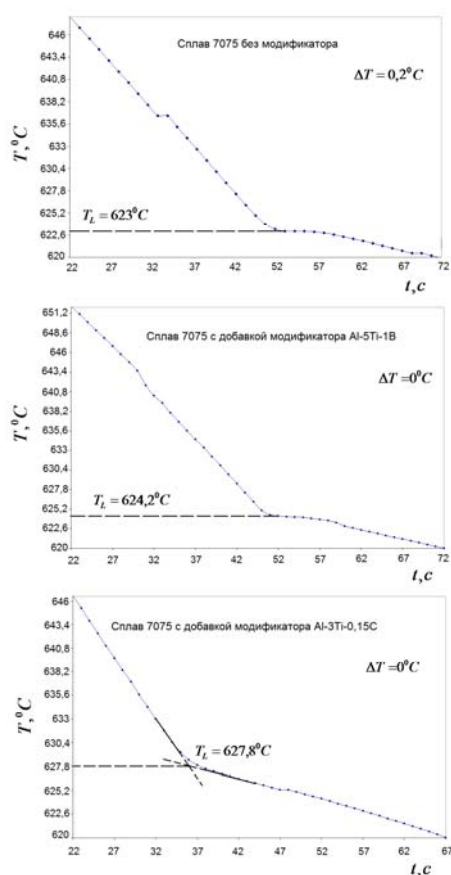


Рис. 4 Кривые охлаждения алюминиевого сплава 7075 в области температур кристаллизации твердого раствора.

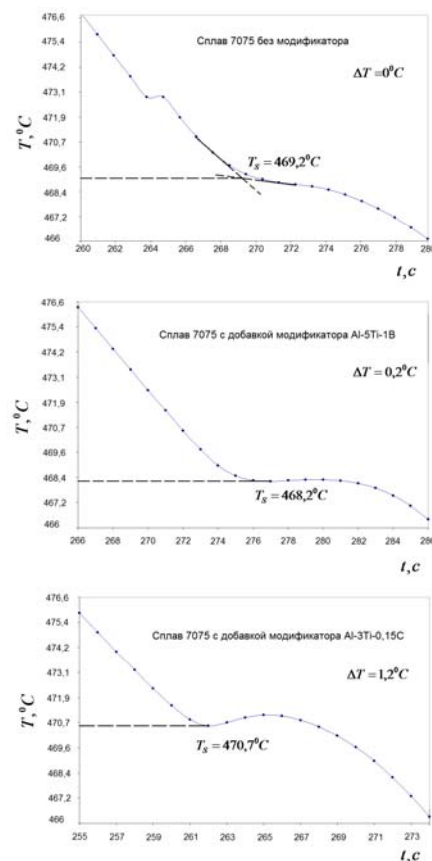


Рис. 5 Кривые охлаждения промышленного алюминиевого сплава 7075 в области температур кристаллизации эвтектики (диапазон $466-476^{\circ}\text{C}$).

При этом температура ликвидуса сплава, модифицированного лигатурой Al-5%Ti-1%B, повышается до $624,2^{\circ}\text{C}$, а сплава, модифицированного лигатурой Al-3%Ti-0,15%C, до $627,8^{\circ}\text{C}$. В состав сплава 7075 входит хром, который, как известно, снижает эффективность модифицирующего действия диборидов титана.

Таким образом, модифицирование сплава 7075пч прутковой лигатурой Al-5%Ti-1%B вызывает устранение переохлаждения расплава и повышение температуры ликвидус сплава. Аналогичный результат получен при модифицировании сплава 7075пч прутковой лигатурой Al-3%Ti-0,15%C, только повышение температуры ликвидус сплава в этом случае оказалось более существенным. Вследствие этого при охлаждении расплава с добавлением лигатуры Al-3Ti-0,15C его гетерогенная кристаллизация начинается при более высоких температурах и в более ранний момент времени, чем при охлаждении того же расплава, но с добавлением лигатуры Al-5Ti-1B. Следовательно, зерноизмельчающий эффект от добавки лигатуры Al-3Ti-0,15C будет превосходить тот же эффект от добавки лигатуры Al-5Ti-1B при условии одинакового расхода лигатур.

Обратная картина наблюдается в области температур затвердевания эвтектики (рис. 5).

Так, у немодифицированного сплава 7075 полностью отсутствует переохлаждение эвтектики перед кристаллизацией. При добавлении в сплав лигатуры Al-5Ti-1B наблюдается лишь незначительное переохлаждение эвтектики равное $0,2^{\circ}\text{C}$. А в сплаве с добавкой Al-3Ti-0,15C переохлаждение эвтектики перед кристаллизацией составляет около $1,2^{\circ}\text{C}$. Температура кристаллизации эвтектики также оказалась различной. Так в немодифицированном прутковыми лигатурами сплаве эвтектика начинает кристаллизоваться при температуре $469,2^{\circ}\text{C}$. В сплаве же, модифицированном лигатурой Al-5Ti-1B, – при температуре $468,2^{\circ}\text{C}$, а в сплаве, модифицированном лигатурой Al-3Ti-0,15C, – при температуре $470,7^{\circ}\text{C}$.

Отмеченные особенности кристаллизации эвтектики в немодифицированном и в модифицированном сплаве 7075 обусловлены различиями в ее составе. По-видимому, в состав эвтектики сплава 7075, модифицированного лигатурой Al-5Ti-1B, входит дополнительно диборид титана, а сплава 7075, модифицированного лигатурой Al-3Ti-0,15C, карбид титана. Методом термического анализа и МРСА сплавов серии 2XXX (табл. 3) определены температурные интервалы их плавления и кристаллизации (табл. 4).

Таблица 3

Химический состав алюминиевых сплавов серии 2XXX

№ п/п	Марка сплава	Содержание элементов, % (мас.)										
		Cu	Mn	Zr	Fe	V	Ti	Si	Mg	Zn	Cr	Ag
1	2014	4,8	0,82	-	0,2	-	0,06	0,8	0,67	0,12	0,01	-
2	2219	5,91	0,26	0,11	0,11	0,08	0,07	0,06	0,02	0,01	0,003	-
3	2040	5,1	0,65	0,12	0,1	-	0,06	0,05	0,9	0,25	-	0,6
4	2024 (плавка №1)	4,5	0,52	-	0,20	-	0,06	0,08	1,50	0,05	0,01	-
5	2024 (плавка №2)	4,1	0,65	-	0,20	-	0,06	0,10	1,55	0,04	0,01	-

Таблица 4

Температурные параметры плавления и кристаллизации твердого раствора на основе алюминия и эвтектики сплавов серии 2XXX.

Сплав	2014	2040	2219	2024 (пл. 1)	2024 (пл. 2)
Интервал плавления эвтектики, °C	508-512	498-500	542-543	497-503	504-507
Температура ликвидус при нагреве, °C	640	647	644	635	637
Температура ликвидус при кристаллизации, °C	636	641	642	637	634
Интервал кристаллизации эвтектики, °C	504-502	505	540-537	491-483	480-478
Переохлаждение при кристаллизации эвтектики, °C	2	0	0	8	2

Расплавы в промышленных условиях подвергались модифицированию лигатурой Al-4Ti, присаживаемой в миксер под струю расплава при переливе его из печи в миксер. Выбор двух образцов разных плавок сплава 2024 обусловлен различным содержанием в них меди. Переохлаждение расплавов перед кристаллизацией твердого раствора обнаружено не было, что косвенно

свидетельствует о способности состояния расплава к формированию мелкозернистой структуры при кристаллизации.

Противоположные результаты наблюдаются при кристаллизации эвтектики. Так у сплава 2024 двух плавов резко отличаются значения переохлаждения эвтектики перед её кристаллизацией. Для сплава плавки №1 величина переохлаждения составляет 8°C , а для сплава плавки №2 лишь 2°C . Переохлаждение эвтектики, равное 8°C , обусловлено повышенным содержанием меди в сплаве. Заметим, что при кристаллизации бинарного сплава Al-Cu с повышенным содержанием Cu переохлаждение эвтектики перед ее кристаллизацией также увеличивается.

Для выяснения роли повышенного содержания меди в сплаве 2024 в формировании его микроструктуры был проведен МРСА образца №1 слитка (рис. 6, табл. 5). Результаты МРСА совместно с данными термического анализа показывают, что причина появления переохлаждения эвтектики при кристаллизации сплава 2024 заключается в повышенном содержании в нем меди. Избыточная (относительно предельной растворимости) концентрация меди в сплаве 2024 приводит к образованию значительной объемной доли фаз сложного химического состава (см. табл. 5), которые полностью не растворяются при гомогенизации слитков. Среднее содержание меди в зерне твердого раствора α_{AL} гомогенизированного слитка составляет 3,7%, а содержание меди в сплаве 2024 плавки №1 равно 4,5%. Следовательно, медь не переходит полностью в твердый раствор при гомогенизации слитка, а остается в составе эвтектических фаз по границам дендритных ячеек и зерен. Этот фактор снижает технологическую пластичность слитков и, как следствие, служит одной из причин нестабильности и пониженных значений свойств изготовленных из них полуфабрикатов.

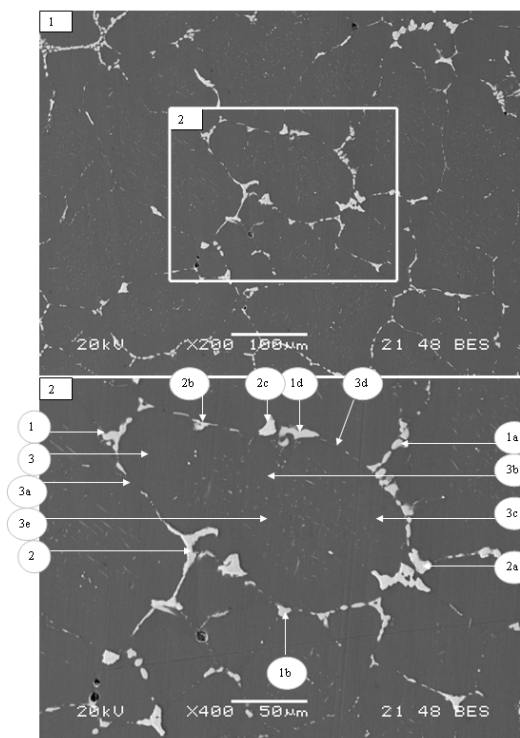


Рис. 6 Микроструктура гомогенизированного образца сплава 2024 плавки №1

Таблица 5

Локальный химический состав фаз и матрицы гомогенизированного образца сплава 2024 плавки №1

Номер точки	Содержание элементов, % мас. (% ат.)							Фаза
	Cu	Al	Mn	Fe	Si	Mg	Ni	
1	41,53 (22,75)	43,03 (55,50)	0,06 (0,04)	0,10 (0,06)	-	15,06 (21,55)	0,10 (0,06)	Al_2CuMg
1a	42,58 (23,48)	41,80 (54,28)	-	-	-	15,28 (22,02)	-	
1b	42,03 (23,10)	42,43 (54,90)	0,10 (0,06)	0,14 (0,09)	-	15,13 (21,72)	-	
1d	41,34 (22,62)	43,41 (55,92)	-	-	-	14,76 (21,10)	-	
2	29,94 (17,01)	54,04 (72,31)	4,85 (3,19)	10,42 (6,73)	0,47 (0,61)	-	0,27 (0,17)	$Al_{24}Cu_6Fe_2Mn$
2a	31,81 (18,32)	52,48 (71,19)	5,46 (3,64)	9,65 (6,32)	0,15 (0,20)	-	0,26 (0,16)	
2b	30,31 (16,92)	56,76 (74,61)	2,26 (1,46)	10,03 (6,37)	-	0,29 (0,42)	0,24 (0,15)	
2c	31,80 (18,25)	53,02 (71,64)	3,88 (2,57)	10,63 (6,94)	0,21 (0,27)	-	0,27 (0,17)	
3	3,22 (1,40)	94,69 (96,87)	0,61 (0,30)	-	-	1,11 (1,26)	-	Матрица
3a	3,51 (1,53)	94,57 (96,81)	0,63 (0,32)	0,11 (0,06)	-	1,15 (1,31)	-	
3b	3,82 (1,66)	94,25 (96,55)	0,65 (0,33)	-	-	1,25 (1,43)	-	
3c	3,66 (1,59)	94,42 (96,71)	0,67 (0,34)	-	-	1,16 (1,31)	-	
3d	4,35 (1,90)	93,85 (96,45)	0,23 (0,11)	0,40 (0,20)	-	1,18 (1,35)	-	
3e	3,71 (1,61)	94,46 (96,71)	0,62 (0,31)	-	-	1,19 (1,35)	-	

При легировании цирконием некоторых новых и серийных алюминиевых сплавов в микроструктуре слитков и, как следствие, полуфабрикатов обнаруживаются крупные интерметаллиды Al_3Zr , унаследованные от лигатуры Al-2Zr серийного производства. Так при проведении МРСА образцов от тонкостенных труб из алюминиевого сплава 1960 системы Al-Zn-Mg-Cu, легированного цирконием посредством серийной лигатуры Al-2Zr, были обнаружены частицы интерметаллидов циркония (рис. 7). Для предотвращения появления интерметаллидов Al_3Zr в слитках и, как следствие, в тонкостенных трубах совместно с ЗАО «Уралинтех» была синтезирована гранулированная лигатура Al-2%Zr. За счет диспергирования расплавленной лигатуры в воде и получения быстро охлажденных гранул частицы интерметаллидов значительно уменьшились в размерах (до 30-40 мкм). Приготовление сплава 1960 с добавлением новой лигатуры показало 100% усвоение циркония и отсутствие включений интерметаллидов.

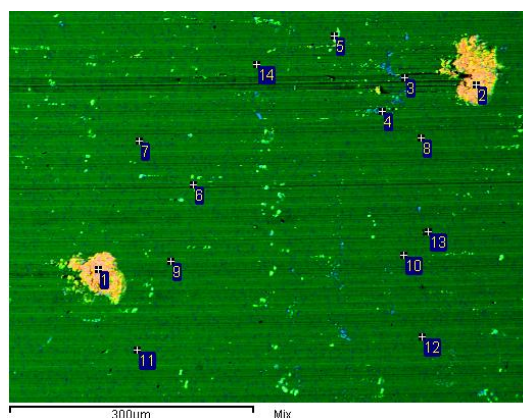


Рис. 7 Микроструктура темплета слитка сплава 1960

В заключении четвертой главы приведены данные исследования макроструктуры и термического анализа алюминиевых сплавов 2014, 7050 и 7075пч производства ОАО «КУМЗ», модифицированных синтезированной лигатурой $Al - 5\%TiC$ в лабораторных условиях. Для сравнительной оценки степени измельчения зерна в слитках провели модифицирование сплавов и серийными лигатурами Al-5%Ti-1%B и Al-3%Ti-0,15%C. При проведении всех экспериментов расход лигатур выбирали исходя из расчета добавления в сплав одинакового содержания титана, равного 0,015%. Химический состав сплавов приведен в табл. 6.

Таблица 6

Исходный состав исследуемых алюминиевых сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, % (мас.)										
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni	Zn	Ti	Cr	Zr	B
2014	4,8	0,65	0,80	0,20	0,80	-	0,12	0,04	0,01	-	0,0005
7050	2,4	2,4	0,03	0,06	0,02	0,006	6,6	0,04	0,01	0,10	0,0005
7075пч	1,5	2,5	-	0,18	0,05	-	-	0,04	0,19	-	-
7050 Kaiser	2,2	2,1	-	0,07	0,05	-	6,1	0,03	-	0,08	-
7075 Wagstaff	1,4	2,4	0,004	0,19	0,09	0,004	5,4	0,013	0,16	0,003	0,001

Методом термического анализа определены интервалы плавления и кристаллизации эвтектики, температуры ликвидуса сплавов при плавлении и кристаллизации, а также значения переохлаждения расплавов перед кристаллизацией твердого раствора на основе алюминия α_{AL} и эвтектики. Полученные результаты сведены в табл. 7-9. Анализ табличных данных выявляет следующие основные особенности плавления и кристаллизации изученных сплавов.

Таблица 7

Температурные параметры плавления и кристаллизации сплава 7050

Сплав	Интервал плавления эвтектики, °C	$T_{\text{ликвидус}}$ сплава при нагреве, °C	$T_{\text{ликвидус}}$ сплава при кристаллизации, °C	Интервал кристаллизации и эвтектики, °C	Переохлаждение перед кристаллизацией эвтектики, °C	Переохлаждение перед кристаллизацией твердого раствора, °C
7050	467-474	634	627	470-469	2	0
7050 (Al-5TiC)	468-475	633	632	472	0	0
7050 (Al-3Ti-0,15C)	474-477	632	630	468	0	0
7050 Kaiser	468-475	633	632	468	0	0

Таблица 8

Температурные параметры плавления и кристаллизации сплава 2014

Сплав	Интервал плавления эвтектики, °C	$T_{\text{ликвидус}}$ сплава при нагреве, °C	$T_{\text{ликвидус}}$ сплава при кристаллизации, °C	Интервал кристаллизации эвтектики, °C	Переохлаждение перед кристаллизацией эвтектики, °C	Переохлаждение перед кристаллизацией твердого раствора, °C
2014	507-513	640	637	503-502	2	0
2014 (Al-5TiC)	505-513	640	634	506	0	0
2014 (Al-3Ti-0,15C)	506-512	638	636	504	0	0
2014 (Al-5Ti-1B)	506-509	639	635	504-502	1	0

Таблица 9

Температурные параметры плавления и кристаллизации сплава 7075

Сплав	Интервал плавления эвтектики, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ликвидус}}$ сплава при нагреве, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ликвидус}}$ сплава при кристаллизации , $^{\circ}\text{C}$	Интервал кристаллизации эвтектики, $^{\circ}\text{C}$	Переохлаждени е перед кристаллизацие й эвтектики, $^{\circ}\text{C}$	Переохлаждение перед кристаллизацией твердого раствора, $^{\circ}\text{C}$
7075пч	476-480	639	628	470	0	0
7075 Wagstaff	462-475	634	630	469	0	0
7075пч (Al-5TiC)	471-476	643	632	474	0	0
7075пч (Al-3Ti-0,15C)	468-475	641	632	471-470	0	0
7075пч (Al-5Ti-1B)	473-478	644	631	471	0	0

Для сплавов 2014 и 7050 характерно небольшое, около $1-2^{\circ}\text{C}$, понижение температуры ликвидуса, зафиксированной при охлаждении расплавов по сравнению со значением температуры ликвидуса, установленной при нагревании сплавов. Для сплава 7075пч понижение температуры ликвидуса при охлаждении оказалось более существенным ($4-5^{\circ}\text{C}$). При кристаллизации сплавов температура ликвидуса оказалась зависимой от использованного модификатора. Так, для сплавов 7075 и 7050 характерно общее повышение температуры ликвидуса на $2-4^{\circ}\text{C}$ после их модифицирования. В то же время для сплава 2014 наблюдается понижение температуры ликвидуса на $1-2^{\circ}\text{C}$ при добавлении модификатора.

Анализ данных по температурам плавления и кристаллизации эвтектик, не позволил выявить общие закономерности для изученных сплавов. В связи с этим на данном этапе работы пришлось ограничиться лишь определением конкретных значений температурных интервалов плавления и кристаллизации эвтектик. Полученные значения представляют практический интерес, так как позволяют достаточно точно определять верхнюю границу температурных интервалов для гомогенизации слитков и закалки полуфабрикатов, без оплавления эвтектики по границам зерен и дендритных ячеек

При кристаллизации твердого раствора во всех образцах переохлаждения расплава не обнаружено. Для модифицированных сплавов это свидетельствует о получении слитков с мелкозернистой структурой. Для сплавов без добавления

модификатора причиной отсутствия переохлаждения расплавов является, вероятно, повышенное содержание остаточного титана в шихтовых материалах, в частности в возвратных отходах, применяемых для выплавки сплавов.

Переохлаждения эвтектики при кристаллизации всех образцов сплава 7075 не зафиксировано. Для сплавов 7050 и 2014 выявлено переохлаждение эвтектики около 2°C . Вероятнее всего оно обусловлено оттеснением избыточных легирующих компонентов к фронту кристаллизации. Введение модификаторов в сплав 7050 позволило полностью снять переохлаждение. А для сплава 2014 этого удалось добиться только при введении в него лигатуры Al-3%Ti-0,15%С. Важно отметить, что в аналогичных сплавах зарубежных производителей отсутствовало как переохлаждение эвтектики, так и твердого раствора.

Анализ макроструктуры на примере сплава 7050 (рис. 8) показывает, что синтезированная лигатура с ультрадисперсными частицами TiC оказывает более сильный зерноизмельчающий эффект по сравнению с серийной лигатурой Al-3%Ti-0.15%С.

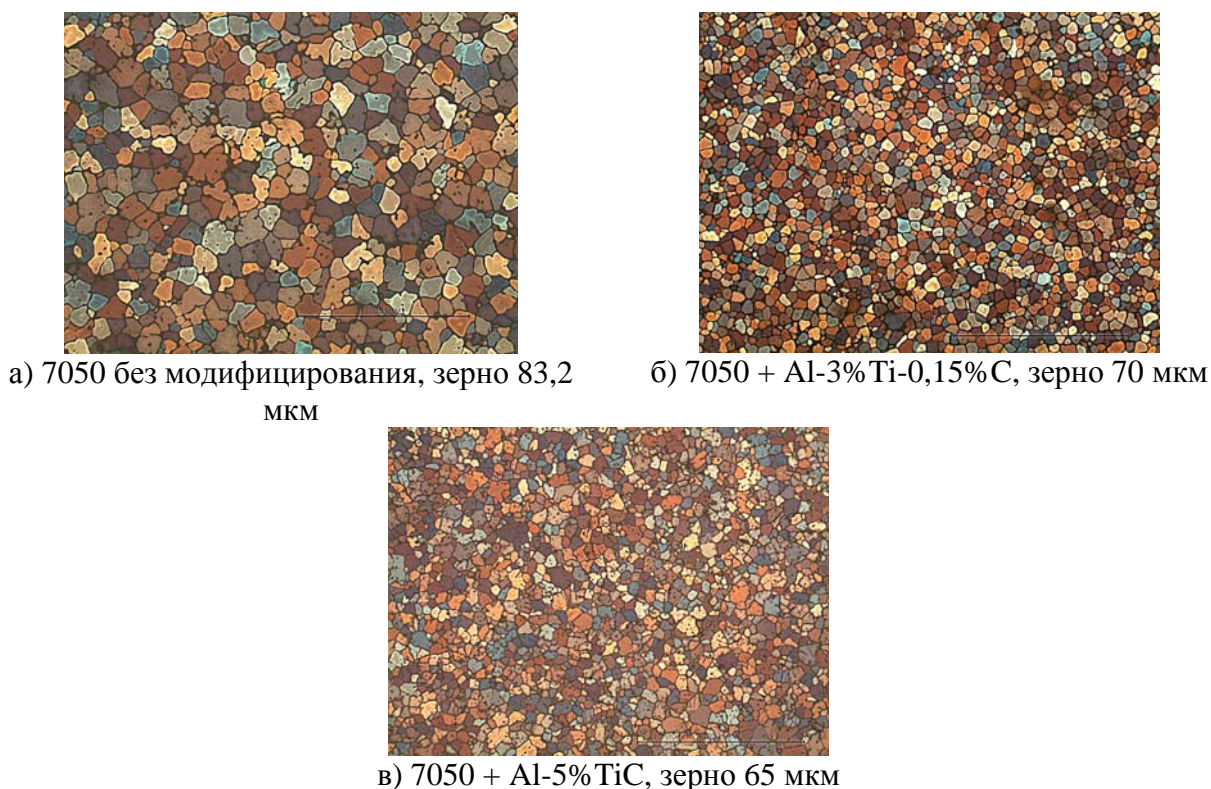


Рис. 8 Макроструктура сплава 7050: а) 7050 без модификатора; б) 7050 + Al-3%Ti-0,15%С; в) 7050 + Al-5%TiC

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Проведена модернизация и автоматизация установки для проведения термического анализа алюминиевых сплавов. В результате оказалось возможным фиксировать изменение температуры в численном виде с погрешностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ и временным шагом 1с при нагреве и охлаждении образца. Эксперименты показали, что значения температур фазовых превращений при плавлении и кристаллизации сплава одной марки воспроизводятся вне зависимости от количества опытов. За счет методических усовершенствований удалось надежно определять переохлаждение алюминиевых сплавов перед кристаллизацией, величина которого составляет десятые доли градуса.
2. Установлено, что в бинарных сплавах Al-Cu, составляющих основу многих промышленных композиций, повышение содержания меди от 1 до 6% приводит к уменьшению переохлаждения расплава перед кристаллизацией α – твердого раствора и повышению переохлаждения эвтектики перед ее затвердеванием. Уточнено положение линии ликвидус сплавов Al-Cu в области концентраций меди до 6%.
3. Выявлено, что такие элементы как Sc, Zr и Hf при концентрациях меньше 0,15% не влияют на размер зерна алюминия и не устраняют переохлаждение расплава перед кристаллизацией твердого раствора α_{AL} . Добавки титана при той же концентрации существенно уменьшают размер зерна алюминия и полностью устраняют переохлаждение расплава перед кристаллизацией α_{AL} . На основе сопоставления термограмм и структуры литых образцов показано, что чем больше переохлаждение расплава, тем ниже зерноизмельчающая способность модификатора, добавленного в сплав.
4. Обнаружено, что несмотря на хорошую модифицирующую способность промышленной прутковой лигатуры Al-5Ti-1B в ее структуре встречаются крупные частицы диборида титана TiB_2 и довольно большое количество посторонних примесей (кислорода и серы), что может быть

одной из причин снижения технологической пластичности слитков и механических свойствах полуфабрикатов.

5. Методом механосинтеза в вибромельнице получен ультрадисперсный порошок карбида титана нанометрических размеров и приготовлена новая лигатура Al-TiC. Фазовый и микроструктурный анализ лигатуры Al-TiC показал, что частицы карбида титана размером, не превышающим 0,5 мкм, достаточно однородно распределены в алюминиевой матрице.
6. При добавлении ультрадисперсной лигатуры в алюминий марки А99 из расчета получения в нем концентрации титана 0,015% удалось полностью устранить переохлаждение расплава перед кристаллизацией твердого раствора. Следовательно, данная лигатура по своей модифицирующей способности, по крайней мере, не хуже серийных промышленных лигатур, вызывающих аналогичный эффект.
7. Применение ультрадисперсной лигатуры Al-TiC для модифицирования промышленных сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg показало ее конкурентоспособность по сравнению с зарубежными лигатурами, так как размер зерна в литых образцах этих сплавов оказался даже несколько меньше, чем при применении серийных лигатур Al-Ti-B или Al-Ti-C из расчета введения в расплав одинакового содержания Ti.
8. Методом термического анализа изучен процесс кристаллизации сплава 7075пч с добавкой серийных модификаторов и без них. На термограммах охлаждения модифицированных образцов выявлено переохлаждение эвтектики перед ее кристаллизацией и отсутствие переохлаждения расплава перед кристаллизацией α_{AL} . Это обусловлено тем, что в составе шихты, применяемой для приготовления сплава, используется около 30% оборотных отходов сплава 7075пч, содержащих модификатор.
9. Термический анализ сплава 2024 показал, что повышенное содержание меди в его составе приводит к резкому увеличению переохлаждения эвтектики перед кристаллизацией и, как следствие, к значительному утолщению прослоек эвтектических фаз.
10. Методом микрорентгеноспектрального анализа образцов сплава 2024 выявлено, что среднее содержание меди в зерне твердого раствора

составляет только 3,7% при общем содержании меди в сплаве - 4,5%. Следовательно, медь не полностью переходит в твердый раствор при гомогенизации слитка, а остается частично в составе эвтектических фаз. Этот фактор вызывает снижение технологической пластичности слитка при обработке его давлением и отрицательно сказывается на прочностных и пластических характеристиках полуфабрикатов из данного сплава. На основании полученных результатов даны рекомендации по снижению содержания меди в сплаве 2024 с 4,5% до 4,2%.

11. Исследование качества слитка сплава 1960, отлитого с использованием гранулированной лигатуры Al-2%Zr, показало 100% усвоение циркония и отсутствие в структуре слитка первичных интерметаллидов Al_3Zr .

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Рожин А.В., Замятин В.М., Мушников В.С., Акшенцев Ю.Н. Термический анализ процесса кристаллизации сплавов Al-Cu // Расплавы. 2011. №4.
2. Рожин А.В., Замятин В.М., Уймин М.А., Астафьев В.В. Влияние нанопорошковых модификаторов Al-TiC на процесс кристаллизации и структуру сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg-Si // Литейщик России. 2012. №7.

Отдельные издания:

1. Смирнов В.Л., Ильиных М.В., Рожин А.В. Модифицирование многокомпонентных алюминиевых сплавов лигатурами Al-Ti-B и Al-Ti-C // Металловедение и металлофизика легких сплавов. Международная научная школа для молодежи: сборник научных статей ФГАОУ ВПО УрФУ, 2010.
2. Рожин. А.В., Замятин В.М., Овсянников Б.В., Акшенцев Ю.Н. Изучение влияния переохлаждения расплава на формирование зеренной структуры алюминия с добавками переходных металлов // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург: УрО РАН, 2011.
3. Рожин. А.В., Замятин В.М. Влияние модифицирующих лигатур Al-5Ti-1B и Al-3Ti-0,15C на процесс кристаллизации алюминиевого сплава системы Al-Zn-Mg-Cu // Материалы региональной научно практической конференции «Молодежь и наука» ФГАОУ ВПО УрФУ НТИ (ф), 2011.
4. Рожин А.В., Замятин В.М., Овсянников Б.В., Мушников В.С. Термический и микрорентгеноспектральный анализ промышленных

сплавов на основе системы Al-Cu-Mg // Материалы региональной научно-практической конференции «Молодежь и наука» ФГАОУ ВПО УрФУ НТИ (ф), 2012.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Рожин А.В., Замятин В.М., Мушников В.С., Акшенцев Ю.Н. Влияние малых добавок некоторых переходных металлов на переохлаждение жидкого алюминия //Сборник тезисов докладов VI Российская научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов». – Екатеринбург. – ФГАОУ ВПО УрФУ. – 2011.